

*На правах рукописи*



**ПОПОВА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА (II, IV)  
И СВИНЦА (II) В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ  
АНТИПИРИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ,  
САЛИЦИЛОВОЙ И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Пермь – 2013

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» и в лаборатории органических реагентов Естественного научного института.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
член-корр. РАЕН  
Михаил Иванович Дегтев

**Официальные оппоненты:** Басов Вадим Наумович  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Пермский национальный  
исследовательский политехнический  
университет», профессор кафедры  
Химия и биотехнология

Гусев Вадим Юрьевич  
доктор химических наук, ФГБУН Институт  
технической химии Пермского научного центра  
УрО РАН, старший научный сотрудник  
лаборатории органических  
комплексобразующих реагентов

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН, (г. Уфа)

Защита состоится «20» декабря 2013 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «14» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Неудачина Л.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Жидкостная экстракция неорганических и органических соединений активно применяется в таких областях, как гидрометаллургия, ядерная энергетика, радиохимия, охрана окружающей среды. К достоинствам данного метода относятся низкая энергоемкость, сравнительно невысокие рабочие температуры, возможность сочетания с другими методами, высокая рентабельность извлечения веществ из разбавленных растворов и относительная простота и дешевизна используемого оборудования. Недостатками традиционной экстракции являются необходимость рекстракции экстрагента из извлекаемых веществ и использование органических растворителей, являющихся в большинстве случаев высокотоксичными, пожароопасными и легколетучими соединениями.

В связи с последним особенно важным представляется поиск и изучение новых способов экстракции, повышающих экологическую безопасность, например, расслаивающиеся системы с единственным жидким растворителем – водой. Преимуществом подобных экстракционных систем является более высокое по сравнению с другими методами значение коэффициента относительного концентрирования ( $\sim 500$ ) за счет небольшого объема органической фазы (1,2-3,2 мл).

Перспективность изучения таких систем для экстракции ионов олова и свинца определяется широким применением и незаменимостью последних в различных отраслях промышленности. Олово и его соединения используются в производстве сплавов и бронз, белой жести, сверх- и полупроводников, припоев в электротехнике. Важным фактором интереса к олову стала его наибольшая экологичность среди тяжелых цветных металлов. Свинец применяется в производстве аккумуляторов, антикоррозионных оболочек кабеля, активно используется в строительстве, а также в машиностроительной и военной промышленности. Кроме того, свинец незаменим в медицине в качестве защитного средства от рентгеновского излучения. Следует отметить, что сравнительным преимуществом данного металла является его доступность и дешевизна.

Однако, широкое применение олова и свинца в промышленности представляет немалую угрозу экологической безопасности (особенно это касается металлоорганических соединений), поскольку основная их часть, поступающая в окружающую среду, имеет техногенный характер. Низкие уровни предельно допустимых концентраций в атмосферном воздухе ( $\text{Sn} - 0,05 \text{ мг/м}^3$ ;  $\text{Pb} - 0,0003 \text{ мг/м}^3$ ) и других объектах требуют применения чувствительных методов аналитического контроля.

Исследование расслаивающихся систем без органического растворителя для выделения и концентрирования ионов олова и свинца с участием нетоксичных, выпускаемых промышленностью органических кислот, а также широко известных экстракционных реагентов – антипирина и его производ-

ных – определяет актуальность диссертационного исследования. Разработанные в его рамках методы позволяют повысить экологическую безопасность экстракции и легко сочетать ее с инструментальными методами анализа, что может быть использовано при контроле загрязнений окружающей среды.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по единому заказ-наряду ПГНИУ по темам «Теория и практика распределения ионов металлов в новых экстракционных жидких системах и системах расплавов без органического растворителя» проект №2.3.10 (№ государственной регистрации 01201054033) на 2010-2014 гг.; «Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый тип экстракции неорганических и органических соединений» регистрационный номер НИР 3.4054.2011 на 2012-2014 гг., а также по научному направлению ВУЗа «Кинетика и механизм реакций комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами» и в рамках тематики НОК-2 ПГНИУ «Моделирование и управление физическими и химическими процессами, развитие технологий» на период 2010-2019 гг.

**Цель работы.** Выявление закономерностей расслаивания и экстракции ионов олова и свинца в системах без органического растворителя с участием антипирина (АП) и его производных – диантипирилалканов (ДАА), салициловой (СК), сульфосалициловой (ССК) и неорганических кислот.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- 1) изучить фазовые равновесия в расслаивающихся системах АП (ДАА) – СК (ССК) –  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) –  $\text{H}_2\text{O}$  и определить роль органической кислоты при этом;
- 2) найти оптимальные условия распределения ионов олова (II, IV) и свинца (II);
- 3) установить состав и механизм извлечения комплексов, рассчитать их количественные характеристики и выявить соответствующие закономерности и корреляции при этом;
- 4) разработать методики выделения ионов металлов с применением новых экстракционных систем.

**Научная новизна работы.** Впервые обнаружен и исследован факт расслаивания на две жидкие фазы водных растворов конденсированных производных антипирина (ДАА) и салициловой кислоты. Показана роль органической кислоты в процессе фазообразования.

Установлены закономерности распределения ионов олова (II, IV) и свинца (II), извлекающихся в системе с АП (ДАА) и органическими кислотами, из растворов различного состава. Найдены оптимальные условия извлечения ионов металлов в органическую фазу. Определены составы и механизмы распределения комплексов, выявлены закономерности при этом. Рассчитаны константы экстракции, распределения и частные константы равновесия экстракционных процессов, показана корреляция величин констант распреде-

ления с индукционными константами Тафта алкильных заместителей реагента.

**Практическая значимость работы** заключается в разработанных методиках экстракционного выделения и концентрирования ионов олова (II, IV) с последующим титриметрическим и флуориметрическим способами его определения. Методики просты в исполнении, обладают низким пределом обнаружения и хорошей воспроизводимостью. Преимуществом предлагаемых методик является полное устранение из процесса экстракции органических растворителей.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности образования жидкой двухфазной системы без органического растворителя с участием антипирина, диантипирилметана (ДАМ) и его алкильных гомологов, салициловой, сульфосалициловой, неорганической кислот и воды.

2. Закономерности распределения ионов олова (II, IV) и свинца (II) в системах АП – ССК –  $H_2O$  и ДАА – СК –  $HCl$  ( $H_2SO_4$ ) –  $H_2O$  в присутствии и без дополнительных комплексообразователей.

3. Составы извлекаемых комплексов олова и свинца, механизм их распределения в системах АП – ССК –  $H_2O$  и ДАА – СК –  $HCl$  –  $H_2O$ .

4. Количественные характеристики экстракции макроколичеств ионов олова и свинца, включая константы экстракции, распределения комплексов и частные константы равновесия, корреляционные зависимости.

5. Экстракционно-комплексометрическая методика определения макроколичеств ионов олова (II, IV). Метод флуориметрического определения микроколичеств ионов олова (IV) после его экстракции в системе АП – ССК –  $KCl$  –  $H_2O$ .

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на Международной научно-практической конференции «Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование. Синтез знаний в естественных науках» (Пермь, 2011); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, Таджикистан, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); VIII Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах» (Краснодар, 2011); школе-конференции молодых ученых «Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии» (Пермь, 2011); VI и VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» и «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2012 и 2013); XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012); I Международной научной конференции «Applied and Fundamental Studies» (Сент-Луис, США, 2012); Студенческой школе-конференции «Современные аспекты хи-

мии» (Пермь, 2012); LI Международной научной и практической конференции и I этапе первенства по научной аналитике в физико-математических и химических науках «Physical, Mathematical and Chemical Sciences: Theoretical Trends and Applied Studies» (Лондон, Великобритания, 2013); V региональной молодежной школе-конференции «Химический анализ и окружающая среда» (Пермь, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 1 монография, 11 статей, 5 из них в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, один патент на изобретение и 13 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 122 наименования отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 146 страницах (26 таблиц и 39 рисунков).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** к диссертации обоснованы актуальность выбранной темы, сформулированы основные цели и задачи научного исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных источников, в котором обобщены основные закономерности экстракции ионов металлов диантипирилметаном и его гомологами из сред различного состава. Даны сведения по классической жидкофазной экстракции в органический растворитель (хлороформ, дихлорэтан), содержащий диантипирилметан или его алкильные гомологи, некоторых ионов металлов, в том числе олова (II и IV) и свинца (II). Приведена подробная характеристика разных типов экстракционных расслаивающихся систем без органического растворителя и распределение в них ряда элементов. Более подробно проанализированы фазовые равновесия и экстракция ионов металлов в расслаивающихся системах на основе антипина и его конденсированных производных и органических кислот как в присутствии, так и в отсутствии неорганических кислот.

**Во второй главе** перечислены реактивы и приборы, описаны методики исследования. В качестве реагентов основного характера в работе использованы антипин, диантипирилметан (ДАМ), пропил- (ПДАМ), бутил- (БДАМ), изобутил- (ИБДАМ) и гексилдiantiпирилметан (ГДАМ), синтезированные по известным методам. В роли кислотного компонента расслаивающихся систем применяли такие органические кислоты, как ССК, СК, бензойная (БК), парафенолсульфокислота (пФСК) и ацетилсалициловая (АСК). Остальные реактивы использованы квалификации «хч» или «чда».

**Третья глава** диссертации посвящена поиску оптимальных условий расслаивания и образования органической фазы. При работе с расслаивающимися системами без органического растворителя наиболее важно опреде-

лить область жидкого двухфазного равновесия в отсутствие и в присутствии неорганических кислот, влияние природы реагентов, оптимальные соотношения компонентов в растворе, концентрацию неорганических лигандов и, наконец, объем образующейся органической фазы.

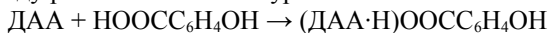
Несмотря на высокую растворимость в воде, АП способен образовывать ряд тройных расслаивающихся систем с некоторыми органическими кислотами. Так, при растворении в воде АП и ССК происходит их кислотно-основное взаимодействие, в результате которого образуется органическая фаза, состоящая из сульфосалицилата диантипиния. Максимальное фазообразование наблюдается при соотношении АП : ССК = (1,5-2,0) : 1. Указанная расслаивающаяся система обладает буферными свойствами, поэтому присутствие неорганических кислот или оснований незначительно влияет на pH раствора. Так, при введении 3,5 мл 1,0 моль/л HCl в систему значение pH (1,6) уменьшается на ~0,4, в свою очередь присутствие 2 мл 1,0 моль/л NaOH увеличивает pH на 0,3. Гомогенизация раствора наблюдается при введении 5,4 мл 1 моль/л HCl или 2,8 мл 1 моль/л NaOH.

Органическая фаза (2,2-3,2 мл) при общем объеме водного раствора 10-20 мл способна извлекать комплексы ионов металлов по различным механизмам. Главным ее достоинством является легкая растворимость в воде, что позволяет проводить экстракцию без использования токсичных и горючих органических растворителей, и, как следствие, исключается стадия реэкстракции в ходе анализа и упрощается пробоподготовка при его выполнении.

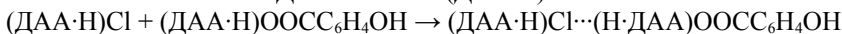
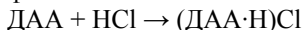
По такой же причине возникает расслаивание в растворе, содержащем диантипирилалканы и органическую кислоту (ОК). Образование органической фазы наблюдается при 343-353 К, так как в обычных условиях (298 К) взаимодействие реагентов незначительно. Установлено, что оптимальное соотношение R : ОК, обеспечивающее стабильное расслаивание системы с достаточным объемом органической фазы (1,2-2,0 мл), составляет 1 : 1 при общем количестве компонентов 0,004-0,005 моль. Гомологи ДАМ в растворах неорганических кислот способны образовывать органическую фазу в интервале кислотности среды 0,01-6,0 моль/л HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вследствие увеличения основности реагента с ростом алкильной цепи радикала у центрального углеродного атома молекулы.

При исследовании расслаивающихся систем с ДАА использованы различные подходы, такие как метод сечений, анализ компонентов органической фазы, распределение кислот (СК и HCl) в зависимости от кислотности среды.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в системе ДАА – СК – неорганическая кислота – H<sub>2</sub>O происходит образование химического соединения между реагентом и СК по уравнению:



Кроме этого, одновременно образуется соль реагента с неорганической кислотой, которая в свою очередь растворяется в соли реагента с СК с образованием органической фазы сложного состава:



Образующиеся сольваты ДАА и СК плохо растворимы в воде, поэтому происходит расслоение системы на две фазы. В присутствии ионов металлов в растворе сольваты проявляют свойства экстрагентов. Достоинством расслаивающихся систем с ДАА и ОК является полный переход реагентов в органическую фазу за счет их низкой растворимости в воде.

В **четвертой главе** приведены оптимальные условия экстракции ионов олова (II, IV) и свинца (II) в расслаивающихся системах АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  и ДАА – СК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  в отсутствии / присутствии дополнительных компонентов. На рис. 1 представлена зависимость логарифма коэффициента распределения  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов олова (II) и (IV) от концентрации ССК в условиях постоянной концентрации АП, равной 0,6 моль/л.

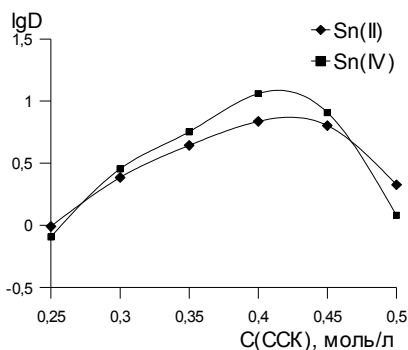


Рис. 1. Зависимость  $\lg D$  ионов Sn (II) и (IV) от концентрации сульфосалициловой кислоты в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,6$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

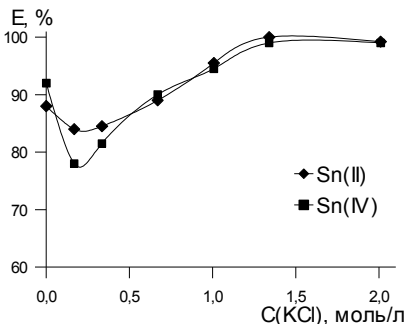


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов Sn (II) и (IV) от концентрации  $\text{KCl}$  в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,6$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,4$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Максимальный коэффициент распределения ионов олова (II) и (IV) наблюдается в интервале концентрации ССК 0,40–0,45 моль/л и равен 7,33 и 11,50 соответственно. Однако, целесообразно проводить экстракцию ионов металлов в интервале концентрации ССК, равном 0,30–0,40 моль/л, т. е. при соотношении реагентов АП : ССК от 1,5 : 1 до 2 : 1. В указанных условиях образуется достаточный объем органической фазы (2,0–2,4 мл) при меньшем расходе ССК. Уменьшение и повышение кислотности среды приводит к снижению экстрагируемости ионов олова.



В системе с АП и ССК изучено влияние неорганических солей ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ) на распределение ионов олова (II) и (IV). Наибольшее высаливающее действие оказывает  $\text{KCl}$  (рис. 2), присутствие которого при концентрации  $\geq 1,3$  моль/л способствует образованию фазы большого объема и количественной экстракции ионов олова ( $\geq 99\%$ ). На кривой экстракции наблюдается минимум извлечения при концентрации  $\text{KCl}$  0,10-0,35 моль/л, что связано с высоким значением коэффициента активности хлорида калия при 298 К, с ростом содержания которого в растворе коэффициент активности уменьшается и начинает преобладать высаливающее действие  $\text{KCl}$ . Исследовано также влияние уротропина (УТ) на степень извлечения ионов олова (рис. 3). Концентрация УТ, равная 0,03-0,08 моль/л, обеспечивает максимальный коэффициент распределения ( $D \geq 49$ ) для ионов олова (II, IV), при этом, как и в случае с  $\text{KCl}$ , объем органической фазы увеличивается.

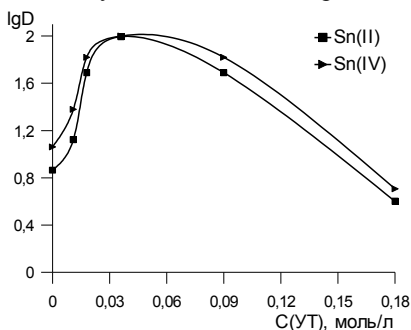


Рис. 3. Зависимость  $\lg D$  ионов олова (II, IV) от концентрации УТ в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{АП}} = 0,6$  моль/л,  $C_{\text{ССК}} = 0,4$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

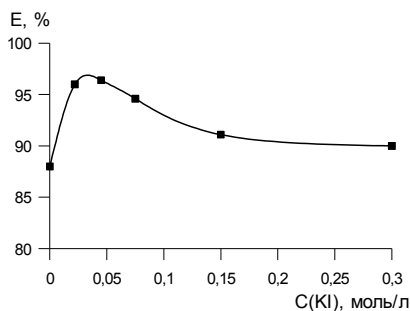


Рис. 4. Зависимость степени извлечения  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов олова от концентрации иодида калия в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  (АП : ССК = 1,5 : 1,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Установлено, что влияние УТ и  $\text{KCl}$  на распределение ионов олова имеет одинаковую природу и, по-видимому, заключается в подавлении активности воды и высаливании АП и ССК в виде соли сульфосалицилата диантипиния и комплекса олова из водного раствора, что способствует его переходу в органическую фазу объемом  $\sim 3,2$  мл.

Образующийся в системе хлорид уротропина обладает более сильным высаливающим эффектом, так как для количественного извлечения ионов олова необходима невысокая концентрация (0,03-0,08 моль/л) УТ в водной фазе, с превышением которой начинают преобладать основные свойства самого уротропина, что смещает кислотно-основное равновесие в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Исследована экстракция  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов олова (II) в присутствии

иодид-ионов в системе с АП и ССК (рис. 4). Максимальная степень извлечения ионов олова наблюдается из растворов 0,03-0,05 моль/л иодида калия и составляет 97%. Двухвалентное олово экстрагируется в виде иодидного комплекса желтого цвета.

При взаимодействии ионов свинца (II) с компонентами расслаивающейся системы АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  выделяется осадок, анализ которого показал, что образуется труднорастворимое соединение – сульфосалицилат свинца. При избытке хлорид-ионов свинец переходит в хлоридный комплексный анион и образование осадка в растворе не наблюдается, однако степень извлечения ионов свинца не превышает 10% в присутствии 1 моль/л  $\text{KCl}$ , и с дальнейшим ростом концентрации хлорид-ионов она уменьшается.

Поскольку в системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$  из хлоридных растворов извлечение свинца незначительное, а экстракция ионов олова (II, IV) составляет > 99%, то представляется возможность их разделения при совместном присутствии в растворе. Действительно, в условиях 2,5 моль/л  $\text{KCl}$  или 0,04 моль/л УТ при соотношении реагентов АП : ССК = 1,5 : 1 экстракция ионов олова в органическую фазу составляет > 99%, а ионы свинца остаются в водном слое на 97-98%. Разделение элементов происходит наиболее полно при отношении  $\text{Pb} : \text{Sn} = 1 : 2$  и выше ( $\alpha_{\text{Sn/Pb}} = 2,63 \cdot 10^4$ ). Такое отличие в экстракции ионов олова и свинца объясняется не только устойчивостью их хлоридных комплексных анионов, но и прочностью связи образующегося комплекса металла с протонированной формой АП и его сродством к органической фазе, т. е. к сольватации органической солью реагента.

По такой же схеме исследована экстракция ионов олова и свинца в системе ДАА – СК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Зависимость степени извлечения олова (II, IV) от кислотности среды представлена на рис. 5. В присутствии ДАМ максимальная его экстракция составляет ~80% из 1 моль/л  $\text{HCl}$ . При дальнейшем увеличении кислотности водного раствора жидкое двухфазное равновесие нарушается и начинает кристаллизоваться двухкислотная соль реагента ДАМ·2 $\text{HCl}$ . Для гомологов ДАМ с ростом концентрации  $\text{HCl}$  до 1–2 моль/л экстракция ионов олова увеличивается, достигая наибольшего значения, %: ПДАМ – 90; БДАМ – 96; ГДАМ – 98.

В расслаивающейся системе ДАА – СК –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  изучено распределение ионов олова (II) из иодидных растворов (рис. 6). В присутствии 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлечение олова увеличивается с ростом концентрации иодид-ионов в растворе. Максимальная экстракция (93%) достигается для ДАМ при концентрации  $\text{KI}$ , равной 0,15-0,30 моль/л. Извлечение олова ГДАМ значительно ниже, что можно объяснить его большей основностью и, как следствие, конкуренцией за образование соли ГДАМ· $\text{HI}$ , более прочной по сравнению с иодидным комплексом олова. Об этом свидетельствует небольшой избыток  $\text{KI}$ , который приводит к образованию вязкой органической фазы, за-

трудняющей распределение ионов металла, поэтому увеличение концентрации иодид-ионов  $\geq 0,3$  моль/л нецелесообразно.

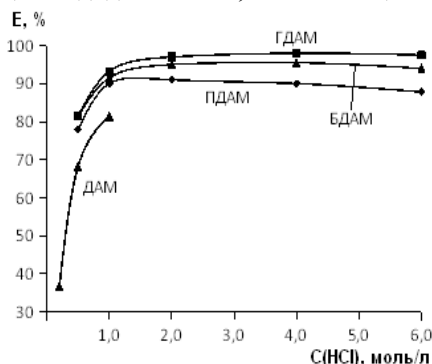


Рис. 5. Зависимость степени извлечения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов олова от концентрации HCl в системе с ДАА и СК ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,002$  моль,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

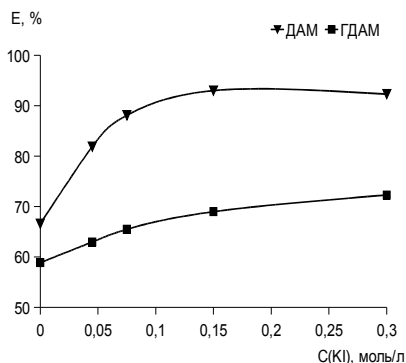


Рис. 6. Зависимость степени извлечения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов олова (II) от содержания KI в системе с ДАА и СК ( $n_{\text{ДАА}} = n_{\text{СК}} = 0,002$  моль,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов свинца (II) изучено с такими реагентами, как ДАМ, ПДАМ, иБДАМ и ГДАМ. В отсутствии неорганической кислоты только в системах с гомологами ДАМ образуется вторая жидкая органическая фаза, экстрагирующая ионы свинца (II) на 40-45%. В растворе HCl происходит выделение твердой фазы, обусловленное образованием хлорида свинца. По мере увеличения концентрации HCl последний переходит в растворимый хлоридный металлкомплексный анион, экстракция которого по-прежнему не превышает 45% с ДАА.

При постоянной кислотности водного раствора исследовано влияние неорганических солей ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ), которые служат, с одной стороны, дополнительными поставщиками хлорид-ионов, необходимых для образования комплексного аниона  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ , а с другой – играют роль высаливателя при экстракции комплексного соединения свинца. Оказалось, что в растворе с ГДАМ и СК при концентрации HCl, равной 4,0 моль/л, извлечение ионов свинца составляет 67% ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и 73% ( $\text{KCl}$ ) при концентрации неорганической соли, равной 1,0 моль/л.

На основе полученных данных можно предположить, что для более полного извлечения свинца необходимо использовать дополнительные органические компоненты, которые способны увеличивать объем органической фазы и растворимость в ней комплексов свинца (II). В качестве активных добавок в систему были введены отдельно парафенолсульфокислота (пФСК),

трибутил- (ТБФ) или триизобутилфосфат (ТиБФ) в количестве, эквивалентном экстрагенту. Их присутствие в растворе, содержащем ГДАМ и СК, предотвращает образование труднорастворимых соединений свинца. Активная добавка в процессе экстракции играет роль дополнительного фазообразователя, т. е. способствует образованию более жидкой органической фазы. Однако, увеличение степени извлечения ионов свинца происходит незначительно – до 58-62% при концентрации  $\text{HCl}$ , равной 2-4 моль/л.

С целью повышения степени извлечения ионов свинца изучена система ГДАМ – СК –  $\text{HCl}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  с добавлением смеси пФСК и ТБФ (ТиБФ). Во всем рассмотренном диапазоне концентрации  $\text{HCl}$  (0,5-6,0 моль/л) наблюдается образование жидкой органической фазы объемом до 1,8 мл.

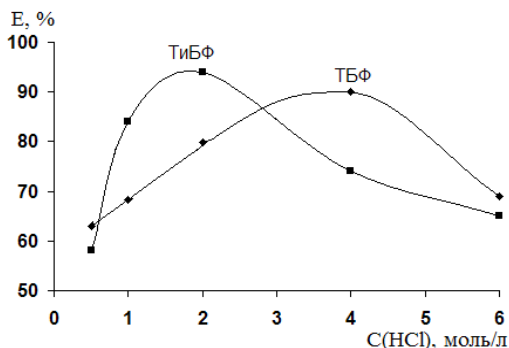


Рис. 7. Зависимость степени извлечения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов  $\text{Pb}$  (II) от концентрации  $\text{HCl}$  в системе с дополнительными компонентами  
 $(n_{\text{ГДАМ}} = n_{\text{ТБФ(ТиБФ)}} = n_{\text{СК}} = n_{\text{пФСК}} = 0,0025 \text{ моль, } V_{\text{общ}} = 20 \text{ мл})$

Как видно из рис 7, максимальная степень извлечения ионов свинца составляет 91% при кислотности водной фазы 4 моль/л  $\text{HCl}$  в присутствии ТБФ и 95% из растворов 2 моль/л  $\text{HCl}$  с участием ТиБФ. По-видимому, повышение извлечения свинца в указанной системе связано с участием в комплексобразовании ТБФ или ТиБФ. Недостатком данной расслаивающейся системы является большой расход реагентов для количественного извлечения элемента.

Замена активных добавок (ТБФ, ТиБФ, пФСК) на соли четвертичных аммониевых оснований не привела к увеличению коэффициента распределения свинца в расслаивающейся системе, поскольку наиболее эффективная соль – тетраметиламмоний иодид – обеспечивает извлечение свинца не более, чем на 80%.

На рис. 8 представлена зависимость распределения свинца из смешанных растворов  $\text{HCl}$  –  $\text{KI}$  в присутствии СК и ДАА. Максимальная степень извлечения свинца наблюдается при концентрации  $\text{HCl}$ , равной 1 моль/л, и составляет, %: ДАМ – 88; ПАМ – 93; ГДАМ – 99. Оптимальным содержанием иодид-ионов является 0,3 моль/л. Анализируя распределение свинца из иодидных растворов, можно отметить, что система с ГДАМ обеспечивает его количественное извлечение.

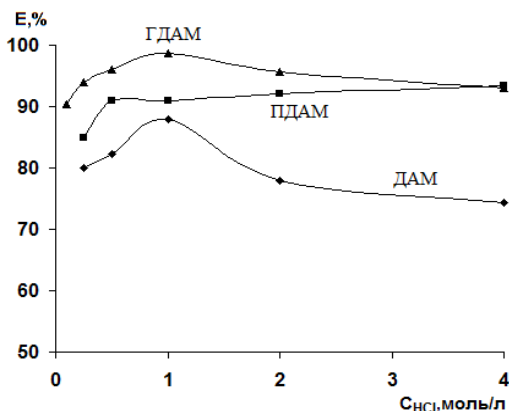
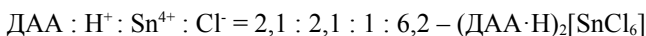
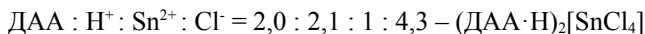


Рис. 8. Зависимость степени извлечения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов Pb (II) от концентрации HCl в системе ДАА – СК – KI – HCl – H<sub>2</sub>O ( $n_{ГДАМ} = n_{СК} = 0,0025$  моль,  $C_{KI} = 0,3$  моль/л)

Состав экстрагируемых комплексов в исследуемых системах установлен по данным билогарифмических зависимостей  $\lg D_{Me} - \lg C_{ДАА}$ , метода насыщения и химического анализа экстрактов. При определении состава комплексов олова в системе с АП и ССК в присутствии хлорид-ионов методом насыщения установлено, что органическая фаза обладает большой экстракционной емкостью. Она способна извлекать  $1,8 \cdot 10^{-3}$  моль ионов олова (II, IV) при условии нейтрализации избытка хлороводородной кислоты, вводимой с раствором хлорида олова.

Составы извлекаемых комплексов отвечают отношению компонентов АП : H<sup>+</sup> : Sn<sup>2+</sup> : Cl<sup>-</sup> = 1,9 : 2,2 : 1 : 4,3 и 1,9 : 2,1 : 1 : 5,9 для олова (IV), которые можно выразить формулами (АП·H)<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> и (АП·H)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> соответственно. Сульфосалициловая кислота не входит во внутреннюю сферу комплекса, однако в процессе экстракции происходит сольватация комплекса сульфосалицилатом диантипирина. Из иодидных растворов в органическую фазу, образованную АП и ССК, извлекается комплекс олова (II) с соотношением компонентов АП : H<sup>+</sup> : Sn<sup>2+</sup> : I<sup>-</sup> = 1,9 : 2,0 : 1 : 3,9, что свидетельствует об образовании и экстракции иодидного металлкомплексного аниона с катионом реагента – (АП·H)<sub>2</sub>[SnI<sub>4</sub>].

В расслаивающейся системе ПДАМ (БДАМ, ГДАМ) – СК – HCl – H<sub>2</sub>O состав экстрагирующихся комплексов олова исследован по данным билогарифмической зависимости  $\lg D_{Sn} - \lg C(R)$  и анализу насыщенного металлом экстракта. Тангенс угла наклона полученных графических зависимостей равен 2, что свидетельствует об отношении R : Sn в извлекающихся комплексах, равном 2 : 1. Полное соотношение компонентов для ионов олова (II) и (IV) составляет:



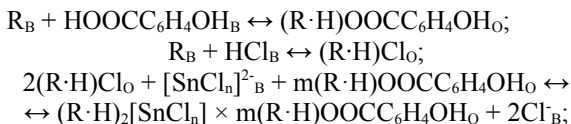
Таким образом, в растворе с ДАА и СК при нагревании происходит образование химического соединения по кислотно-основному механизму с образованием органической фазы. Протекающая реакция описывается уравнением:



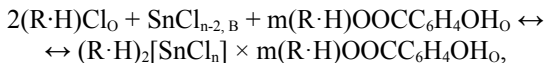
Ацидокомплексы металлов с ДАМ или его гомологами мало растворимы в воде, однако при большом избытке реагента и небольших количествах ионов металла в расслаивающейся системе выделения осадка не происходит, следовательно, комплексы растворяются в фазе, образованной салицилатной солью реагента  $(\text{R} \cdot \text{H})\text{OOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ . По-видимому, роль СК в процессах комплексообразования заключается в образовании соли с органическим основанием, которая проявляет сольватирующее действие по отношению к хлоридным комплексам олова с ДАА.

При повышении концентрации олова количество образующегося комплексного соединения  $(\text{R} \cdot \text{H})_2[\text{SnCl}_4]$  или  $(\text{R} \cdot \text{H})_2[\text{SnCl}_6]$  возрастает, что приводит к разрушению соли  $(\text{R} \cdot \text{H})\text{OOC}_6\text{H}_4\text{OH}$  и выделению салицилат-ионов в водный раствор. При этом органическая фаза переходит из жидкого состояния в твердое, другими словами хлоридный комплекс олова с ДАА выделяется в осадок.

Можно предположить, что при комплексообразовании протекают следующие процессы:

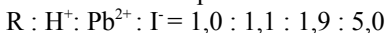


или

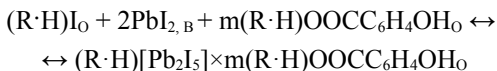


где  $n = 4$  или  $6$ ;  $m \geq 1$ .

Для установления состава извлекаемого комплексного соединения свинца (II) исследования проведены в системе ГДАМ – СК – HCl – KI – H<sub>2</sub>O методом химического анализа насыщенного элементом экстракта. Найденное соотношение компонентов отвечает выражению:



Следовательно, в органическую фазу извлекается димерный комплекс свинца состава  $(\text{R} \cdot \text{H})[\text{Pb}_2\text{I}_5]$ . Можно предположить, что реакция комплексообразования и экстракции ионов свинца в растворе протекает согласно уравнению:



Определены количественные характеристики, описывающие процесс экстракции, и рассчитаны приближенные значения констант экстракции и распределения комплексов олова (II, IV) с различными ДАА. Расчеты проведены по значениям концентрации реагента, соответствующим половинной экстракции комплекса (табл. 1).

Таблица 1

Приближенные значения констант экстракции и распределения хлоридных комплексов олова (II) и (IV) в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O

Реагент	[ДАА] <sub>1/2</sub> , моль/л		K <sub>e</sub>		lgP	
	Sn (II)	Sn (IV)	Sn (II)	Sn (IV)	Sn (II)	Sn (IV)
ПДАМ	0,017	0,016	3460	3906	2,06	2,77
БДАМ	0,016	0,015	3906	4444	2,11	2,82
ГДАМ	0,015	0,014	4444	5102	2,17	2,88

Исходя из данных таблицы, реагенты можно расположить по их способности извлекать хлоридные комплексы олова (II) и (IV) в следующий ряд:



Указанные константы также были рассчитаны на основании концентрации хлорид-ионов, обеспечивающей половинную экстракцию олова, которая оказалась равной 0,118 и 0,091 моль/л для олова (II) и (IV) в системе с ГДАМ. В данном случае константы экстракции составляют  $5,16 \cdot 10^3$  и  $1,76 \cdot 10^6$ , а lgP – 2,23 и 5,42 – для ионов олова (II) и (IV) соответственно.

Приближенные значения констант распределения, вычисленные по концентрации ДАА<sub>1/2</sub>, коррелируют со значениями индукционных констант Тафта  $\sigma^*$  алкильных заместителей (рис. 9).

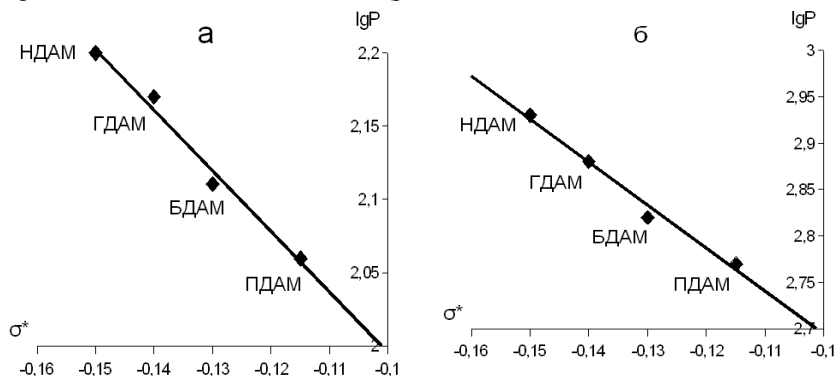
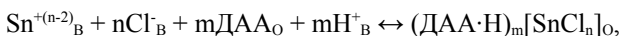


Рис. 9. Корреляционная зависимость между константами распределения хлоридных комплексов Sn (II) (а) и Sn (IV) (б) и соответствующими значениями констант Тафта  $\sigma^*$  реагентов

Если на корреляционной прямой указать более основной реагент, например нонилдиантипирилметан (НДАМ), то для него вычисленные значения концентрации, соответствующие 50%-ному извлечению, будут равны 0,0145 и 0,0133 моль/л для двух- и четырехвалентного олова соответственно.

Экспериментально установлено, что концентрация  $[НДАМ]_{1/2}$  практически совпадает с рассчитанной. Ее значение составляет 0,014 моль/л для ионов олова (II) и 0,013 моль/л для Sn (IV), что подтверждает найденную зависимость констант распределения комплексов олова от индукционных констант Тафта. Представленная корреляция свидетельствует о том, что количественные характеристики процессов экстракции определяются индивидуальными особенностями экстрагирующихся ионов металла и, главным образом, физико-химическими свойствами экстрагента.

Реакцию образования и экстракцию комплексных соединений ионов олова с ДАА можно представить уравнением:



где  $n = 4$  или  $6$ ;  $m = 2$ .

Константа равновесия такого процесса имеет вид:

$$K_{равн} = \frac{[(ДАА \cdot H)_m][SnCl_n]_O}{[Sn^{+(n-2)}]_B \cdot [Cl^-]_B^n \cdot [ДАА]_O^m \cdot [H^+]_B^m}$$

В условиях половинной экстракции ионов металла, т. е. при  $[(ДАА \cdot H)_m][SnCl_n]_O = [Sn^{+(n-2)}]_B$ , данное уравнение преобразуется в следующее:

$$K'_{равн} = \frac{1}{K_{равн}} = [Cl^-]_B^n [ДАА]_O^m [H^+]_B^m$$

Для серии опытов с постоянной концентрацией ионов водорода и хлорид-ионов  $K'_{равн} = [ДАА]^m$ , а при постоянной концентрацией ионов водорода и реагента –  $K''_{равн} = [Cl^-]^m$ .

Сравнивая значения  $K'_{равн}$ , найденные в зависимости от концентрации хлорид-ионов (табл. 2), можно отметить, что наиболее полное связывание металла в экстрагирующийся комплекс наблюдается для олова (IV), т. е. он обладает большей способностью к извлечению ДАА в органическую фазу.

Таблица 2

Значения частных констант равновесия в системе ДАА – СК – HCl – H<sub>2</sub>O

$K'_{равн} = [ДАА]^2_{1/2}$		
Реагент	Sn (II)	Sn (IV)
ПДАМ	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$
БДАМ	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
ГДАМ	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$
$K''_{равн} = [Cl^-]_{1/2}$		
ГДАМ	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$5,68 \cdot 10^{-7}$



Значения  $K'_{\text{равн}}$  характеризуют равновесия химических реакций при взаимодействии в звене  $\text{SnCl}_n - \text{ДАА}$  в двухфазной системе, т. е. связь между металлхлоридным комплексным анионом  $[\text{SnCl}_n]^{2-}$  и катионом реагента  $(\text{ДАА} \cdot \text{H})^+$ . Вычисленные частные константы равновесия приведены в табл. 2, из которой видно, что серии с переменной концентрацией реагента характеризуются близкими значениями частных констант равновесия для однотипных комплексов.

**Пятая глава** посвящена исследованию возможности практического применения экстракции с помощью расслаивающихся систем для концентрирования, выделения и последующего определения ионов металлов.

Разработана методика экстракционно-комплексометрического определения макроколичеств ионов олова (II, IV) из хлоридных растворов в присутствии АП и ССК. Данный способ позволяет анализировать значительные содержания олова в определяемом образце (до 200 мг), благодаря высокой экстракционной емкости системы. Сульфаты и нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия (III), марганца (II), кобальта (II), а также свинца (II), меди (II), никеля (II) и хрома (III) не мешают определению ионов олова.

Разработана методика флуориметрического определения микроколичеств олова (IV) с морином после его экстракции в системе с АП и ССК на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Метод воспроизводим при содержании олова до 4,7 мкг в 1 мл анализируемого раствора и не требует сложной пробоподготовки при выполнении анализа.

Предложенные методики просты в исполнении, обладают хорошей воспроизводимостью, низким пределом обнаружения и исключают применение токсичных органических растворителей, повышая тем самым безопасность работы химиков-аналитиков.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено жидкофазное равновесие в расслаивающихся системах  $\text{ДАА} - \text{СК} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  при 323 К и установлены границы расслаивания. Причиной расслоения является кислотно-основное взаимодействие между органическим основанием и органической кислотой с образованием химического соединения, ограниченно растворимого в воде. Жидкое двухфазное равновесие в системе с ДАА существует в интервале концентраций неорганических кислот, равном 0-6 моль/л. Оптимальным соотношением реагентов является  $R : \text{ОК} = 1 : 1$  для систем с ДАА и (1,5-2) : 1 для АП и ССК. Длина цепи углеводородного радикала в молекуле ДАМ влияет на основность реагента и, следовательно, на способность его образовывать с СК органическую фазу большего объема.

2. Впервые изучены закономерности распределения ионов олова (II, IV) и свинца (II) в расслаивающихся системах АП и его производных в присутствии хлорид-, иодид-, салицилат- и сульфосалицилат-ионов. Экстракция олова (II, IV) (> 99%) наблюдается из растворов, содержащих АП и ССК, при концентрации 1,5 моль/л KCl или 0,03-0,08 моль/л уротропина. В системе с ГДАМ и СК олово полностью извлекается при кислотности среды 2-6 моль/л HCl. Из иодидных растворов (0,05 моль/л KI) ионы олова (II) переходят на  $\geq 97\%$  в органическую фазу, образованную АП и ССК. Максимальное извлечение (95%) свинца (II) достигается в системе ГДАМ – СК – HCl (2 моль/л) с введением добавок пФСК и ТиБФ, а в присутствии иодид-ионов свинец экстрагируется более чем на 98% без введения активных добавок. Достигнутые различия в экстракции олова и свинца из хлоридных растворов в присутствии АП и ССК эффективны для их разделения.

3. Химическими и физико-химическими методами установлено, что олово (II) и (IV) в присутствии хлорид-ионов, АП или ДАА извлекается в виде комплексов состава  $(R \cdot H)_2[SnCl_4]$  и  $(R \cdot H)_2[SnCl_6]$ . Из иодидных растворов ионы олова (II) экстрагируются в форме  $(AP \cdot H)_2[SnI_4]$ , а свинец (II) – в виде димерного комплекса  $(ГДАМ \cdot H)[Pb_2I_5]$ . Во всех случаях происходит сольватация комплексов сульфосалицилатом диантипиния или салицилатом диантипирилалкания. Впервые показана сольватирующая роль органической кислоты при распределении ионов олова и свинца в расслаивающихся системах. Предложены уравнения, описывающие экстракционные равновесия и механизм распределения ионов металлов.

4. По значениям  $[ДАА]_{1/2}$  и  $[Cl^-]_{1/2}$  половинной экстракции комплексов олова (II, IV) рассчитаны константы экстракции, распределения и условные константы равновесий. Для хлоридных комплексов олова составлен ряд экстракционной способности реагентов: ГДАМ > БДАМ > ПДАМ > ДАМ.

5. Органическая фаза расслаивающейся системы с АП и ССК обладает большой экстракционной (0,21 г / 3 мл) и буферной емкостью (рН 1,2-1,9), достигается высокий коэффициент относительного концентрирования (~500) и устраняются токсичные, пожароопасные органические растворители из процесса экстракции.

6. Разработаны гибридные методики экстракционно-комплексометрического и флуориметрического определения макро- и микроколичеств олова, преимущество которых заключается в экспрессности анализа, упрощении пробоподготовки и полном исключении органического растворителя из процесса экстракции.

## **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

### ***Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах и изданиях, определенных ВАК:***

1. Дегтев М.И., Попова О.Н., Аликина Е.Н. Экстракция хлоридных комплексов ионов олова (II) диантипирилалканами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // *Фундаментальные исследования*. - 2011. - Вып. 8. - С.198-201.
2. Попова О.Н., Дегтев М.И., Рогожников С.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода // *Вода: химия и экология*. - 2012. - №11. - С. 85-90.
3. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Попова О.Н., Аманджанов А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – новый тип экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов // *Доклады АН Республики Таджикистан*. - 2012. - Т. 55. №8. - С. 664-669.
4. Попова О.Н., Дегтев М.И. Новый вариант экстракционно-флуориметрического определения ионов олова (IV) // *Вода: химия и экология*. - 2013. - №4. - С.78-83.
5. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // *Журнал Прикладной химии*. - 2013. - Т. 86. №8. - С. 1174-1183.

### ***Монография:***

6. Дегтев М.И., Попова О.Н. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т., 2012. - 236 с.

### ***Патент:***

7. Пат. 2475548 Российская Федерация, МПК C22B 3/26, C22B 25/00, G01N 31/22. Способ количественного определения ионов олова (II) и (IV) в водных растворах // Попова О.Н., Дегтев М.И., Аликина Е.Н.; заявл. 29.07.11; опубл. 20.02.2013, БИ № 5.

### ***Прочие статьи:***

8. Дегтев М.И., Попова О.Н., Смирнова М.Н. Экстракция ионов свинца (II) в расслаивающихся системах, содержащих диантипирилметан, салициловую и хлороводородную кислоты // *Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование. Синтез знаний в естественных науках* - Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. - Пермь: Естественнонауч. ин-т ПГНИУ, 2011. - С. 385-389.
9. Дегтев М.И., Попова О.Н. Об эффективности применения расслаивающейся системы пропилдиантипирилметан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода для экстракции ионов олова (II) и (IV) // *Вестник*

молодых ученых ПГНИУ - сб. науч. тр.: в 2 т. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т., 2011. Т.1. - С. 157-164.

10. Попова О.Н., Дегтев М.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) диантипирилметанами в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». - 2012. - Вып. 1(5). - С. 69-76.

11. Popova O.N., Degtev M.I., Rogozhnikov S.I., Alikina E.N. Extraction of Chloride Complexes of Tin (IV) Ions by Diantipyrylalkanes in Stratified System with Salicylic Acid // Applied and Fundamental Studies - Proceedings of the 1st International Academic Conference. USA, St. Louis. Publishing House "Science & Innovation Center", 2012. - P. 125-129.

12. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Попова О.Н. Применение расслаивающейся системы антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения некоторых ионов металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». - 2013. - Вып. 1(9). - С. 89-100.

13. Дегтев М.И., Рогожников М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода и ее применение для экстракции ионов индия (III) и олова (II, IV) // Physical, mathematical and chemical sciences: theoretical trends and applied studies - Materials digest of the LI International Research and Practice Conference and I stage of the Championship in physical, mathematical and chemical sciences. - UK, London: IASHE, 2013. - P. 14-17.

***Тезисы докладов конференций различного уровня, в том числе международного:***

14. Дегтев М.И., Попова О.Н. Хлоридные комплексы олова (II) с диантипирилалканами и их распределение в расслаивающейся системе с салициловой кислотой // Проблемы современной координационной химии - Тез. докл. Республ. науч. конф. - Таджикистан: Тадж. национ. ун-т, 2011. - С.109.

15. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Аликина Е.Н., Попова О.Н., Чегодаева С.В., Русакова А.В. Расслаивающиеся системы без органического растворителя для экстракции ионов металлов // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 4 т. - Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. - Т. 4. - С. 275.

16. Попова О.Н., Дегтев М.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе диантипирилалкан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах - Тез. докл. Труды VIII Всерос. науч. конф. мол. ученых и студентов. - Краснодар: Просвещение-Юг, 2011. - С. 58-59.

17. Попова О.Н., Дегтев М.И. Расслаивающаяся система бутилдиантипирилметан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода для экстракции ионов олова (II) и (IV) // Современные проблемы фундаменталь-

ной и прикладной химии - Материалы школы-конференции молодых ученых / науч. ред. А.Н. Масливец. - Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. - С. 77.

18. Смирнова М.Н., Дегтев М.И., Попова О.Н. Исследование экстракции ионов свинца (II) в расслаивающихся системах, содержащих диантипирилметан (или его гомологи), салициловую и хлороводородную кислоты // Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии - Материалы школы-конференции молодых ученых / науч. ред. А.Н. Масливец. - Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. - С. 85.

19. Попова О.Н., Смирнова М.Н. Экстракция ионов олова (II) и свинца (II) в расслаивающейся системе, содержащей диантипирилметан и салициловую кислоту // Менделеев-2012 - Тез. докл. VI Всерос. конф. мол. ученых, аспирантов и студентов с международ. участием. Аналитическая химия. - СПб.: Изд-во Соло, 2012. - С. 262-264.

20. Попова О.Н., Дегтев М.И. Экстракция ионов олова в новой расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода // Проблемы теоретической и экспериментальной химии - Тез. докл. XXII Российской молодежной науч. конф. - Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2012. - С. 66-68.

21. Дегтев М.И., Попова О.Н., Рогожников С.И., Маленьких Ю.А. Трехфазная экстракция и системы с двумя органическими фазами // Современные аспекты химии - Материалы студ. школы-конф. / под ред. А.А. Меркушева, Д.В. Иванова. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2012. - С. 116-117.

22. Дегтев М.И., Смирнова М.Н., Попова О.Н., Маленьких Ю.А. Особенности экстракции ионов свинца (II) в расслаивающихся системах, содержащих антипирин и его производные // Современные аспекты химии - Материалы студ. школы-конф. / под ред. А.А. Меркушева, Д.В. Иванова. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2012. - С. 117-119.

23. Попова О.Н., Дегтев М.И., Смирнова М.Н. Распределение ионов олова (II, IV) в расслаивающихся системах, образованных антипирином и гексилдiantiпирилметаном // Современные аспекты химии - Материалы студ. школы-конф. / под ред. А.А. Меркушева, Д.В. Иванова. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2012. - С. 113-115.

24. Дегтев М.И., Рогожников С.И., Аликина Е.Н., Попова О.Н., Смирнова М.Н., Маленьких Ю.А., Касаткин И.А., Копылова М.Д., Трефилова И.В. Расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом водой – новый тип экстракции макро- и микроколичеств ионов металлов // Современные аспекты химии - Материалы студ. школы-конф. / под ред. А.А. Меркушева, Д.В. Иванова. - Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2012. - С. 111-112.

25. Смирнова М.Н., Маленьких Ю.А., Попова О.Н. Особенности экстракции ионов свинца (II) в расслаивающихся системах, содержащих антипирин и его производные // Менделеев-2013 - Тез. докл. VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным уча-

ствием по химии и наноматериалам. Аналитическая химия. - СПб: Издательство Соло, 2013. - С.160-162.

26. Попова О.Н., Дегтев М.И. Распределение иодидных комплексов олова (II, IV) в расслаивающейся системе с диантипирилалканами и салициловой кислотой // Химический анализ и окружающая среда - Материалы докладов V региональной молодежной школы-конференции. - Пермь: Перм. гос. нац. исследов. ун-т, 2013. – С.80-83.

---

Подписано в печать 11.11.13. Формат 60х84/16.

Усл. печ. л. 1.16. Тираж 100 экз. Заказ

Типография Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614990. г. Пермь, ул. Букирева, 15